

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SILICEOUS NITRIDE SINTERED COMPACT HAVING HIGH THERMAL CONDUCTIVITY, ITS PRODUCTION AND INSULATING BASE MADE OF SILICEOUS NITRIDE SINTERED COMPACT

Patent Number: JP9030866
Publication date: 1997-02-04
Inventor(s): HIROSAKI NAOTO; OKAMOTO YUSUKE; AKIMUNE YOSHIO; ANDO MOTOHIDE
Applicant(s):: NISSAN MOTOR CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9030866
Application Number: JP19950186003 19950721
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/584
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a siliceous nitride sintered compact excellent in mechanical characteristics.

SOLUTION: This siliceous nitride sintered compact comprises $\geq 85\text{wt.}\%$ and $\leq 99\text{wt.}\%$ of β type silicon nitride granule and the rest of a grain boundary phase of an oxide or oxynitride. The silicon nitride sintered compact has $\geq 0.5\text{wt.}\%$ and $\leq 10\text{wt.}\%$ one or more metal elements selected from Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er and Yb in the grain boundary phase, having $\leq 1\text{wt.}\%$ Al atom content in the grain boundary phase, $\leq 5\%$ porosity and $\geq 10\text{vol.}\%$ and $\leq 60\text{vol.}\%$ of the β type silicon nitride granule having $\geq 5\mu\text{m}$ minor axis diameter.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(IB266w0)

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開平9-30866
(43) 公開日 平成9年(1997) 2月4日

(51) IntCl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 4 B 35/584 C 0 4 B 35/58 1 0 2 C
1 0 2 A

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平7-186003	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成7年(1995) 7月21日	(72) 発明者	広 崎 尚 登 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72) 発明者	岡 本 裕 介 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72) 発明者	秋 宗 淑 雄 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74) 代理人	井理士 小塩 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法ならびに窒化ケイ素質焼結体製絶縁基板

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 機械的特性に優れていると共に、高熱伝導特性を持つ窒化ケイ素質焼結体を提供する。

【解決手段】 85重量%以上99重量%以下のβ型窒化ケイ素粒と残部が酸化物または酸窒化物の粒界相とから構成され、粒界相中にMg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素を0.5重量%以上10重量%以下含み、粒界相中のAl原子含有量が1重量%以下であり、気孔率が5%以下でかつβ型窒化ケイ素粒のうち短軸径5μm以上を持つものの割合が10体積%以上60体積%以下、焼結体の切断面の観察において短軸径が5μm以上を持つものの粒子の面積の合計が観察面積の10面積%以上60面積%以下、線インターセプト法で測定したβ型窒化ケイ素粒の数平均粒径が0.8μm以上10μm以下である窒化ケイ素焼結体より成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 85重量%以上99重量%以下の β 型窒化ケイ素粒と残部が酸化物または酸窒化物の粒界相とから構成され、粒界相中にMg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素を0.5重量%以上10重量%以下含有すると共に、粒界相中のAl原子含有量が1重量%以下であり、気孔率が5%以下でかつ β 型窒化ケイ素粒のうち短軸径5 μ m以上を持つものの割合が10体積%以上60体積%以下であることを特徴とする高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項2】 熱伝導率が80W/(m·K)以上であり、JIS-R1607で制定されるSEPB法で測定した破壊靱性が7MPa \sqrt{m} 以上、JIS-R1601で制定される4点曲げ法で測定した曲げ強度が600MPa以上であることを特徴とする請求項1に記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項3】 焼結体の切断面の観察において、短軸径が5 μ m以上を持つものの粒子の面積の合計が観察面積の10面積%以上60面積%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項4】 線インターセプト法で測定した β 型窒化ケイ素粒の数平均粒径が0.8 μ m以上10 μ m以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項5】 粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項6】 粒界相中に、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素を0.5重量%以上4.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項7】 粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項8】 粒界相中に、Mgを0.5重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体。

【請求項9】 Al含有量が0.1重量%以下の窒化ケ

イ素粉末に、Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物焼結助剤を1重量%以上15重量%以下添加して成形した後、1気圧以上500気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上2300℃以下の温度で、気孔率が5%以下でかつ請求項1, 3, 4のいずれかに記載の組織が発現するまで焼成することを特徴とする高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

10 【請求項10】 焼結助剤として、Y₂O₃を0.6重量%以上2.5重量%以下、Nd₂O₃を0.6重量%以上2.3重量%以下添加することを特徴とする請求項9に記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

【請求項11】 焼結助剤として、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素の酸化物を金属元素換算で0.5重量%以上4.0重量%以下、および、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加することを特徴とする請求項9に記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

20 【請求項12】 焼結助剤として、Y₂O₃を0.6重量%以上2.5重量%以下、Nd₂O₃を0.6重量%以上2.3重量%以下、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加することを特徴とする請求項9に記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

【請求項13】 焼結助剤として、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加することを特徴とする請求項9に記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

30 【請求項14】 1気圧以上100気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上1900℃以下の温度で、気孔率が5%以下となるまで予備焼成した後、炭素が存在する雰囲気下で100気圧以上の窒素ガス圧下で1900℃以上の温度で請求項1, 3, 4のいずれかに記載の組織が発現するまで熱処理することを特徴とする請求項9ないし13のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

【請求項15】 α -Si₃N₄含有率が90重量%以上である窒化ケイ素原料粉末を用いることを特徴とする請求項9ないし14のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

【請求項16】 β -Si₃N₄含有率が80重量%以上である窒化ケイ素原料粉末を用いることを特徴とする請求項9ないし14のいずれかに記載の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

【請求項17】 請求項1ないし8のいずれかに記載の窒化ケイ素質焼結体を素材としていることを特徴とする窒化ケイ素質焼結体製絶縁基板。

【請求項18】 絶縁基板が絶縁放熱基板である請求項16に記載の窒化ケイ素質焼結体製絶縁基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体用絶縁基板をはじめとして、自動車、機械装置、化学装置、宇宙航空機器などの幅広い分野において使用される各種構造部品の素材として利用でき、高い破壊靱性値と優れた強度に加えて、高い熱伝導率を有するファインセラミックス材料としての高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法ならびに窒化ケイ素質焼結体製絶縁基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】窒化ケイ素を主成分とする焼結体は、常温および高温で化学的に安定であり、高い機械的強度を有するため、摺動部材、エンジン部材などとして好適な材料である。さらに、高い絶縁性を利用して、電気絶縁材料としても使用されている。

【0003】例えば、半導体用の電気絶縁基板としては、電気絶縁性に加えて優れた放熱特性を得ることができるように高い熱伝導率が要求される。そして、このような材料としては、BeOを添加したSiCやAlN等が開発されている。しかし、SiCやAlNは強度や靱性が低いため、製品の形状や取扱いの点で問題があった。

【0004】一方、窒化ケイ素質焼結体は、強度や靱性に優れるため、機械部品への適用が進んでいる材料ではあるが、熱伝導率がSiCやAlNと比べて低いため、優れた放熱特性をも必要とされる電気絶縁基板への適用は十分には進んでいなかった。このように熱伝導率が低い理由は、窒化ケイ素の焼結のために添加される焼結助剤成分の一部が、窒化ケイ素粒内へ固溶したり、粒界に偏在したりするため、フォノン（セラミックス中で熱を伝達する機構）が散乱されることが原因である。そして例えば、焼結助剤としてY₂O₃とAl₂O₃を添加した典型的な焼結体では、熱伝導率は15W/(m・K)程度であった。

【0005】窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率を高める研究としては、日本セラミックス協会学術論文誌 1989年1月号56～62ページに記載されているように、Al₂O₃を焼結助剤として添加せずに6mol%のY₂O₃を添加して1750℃でHIP（熱間等方圧縮）することにより熱伝導率70W/(m・K)を得た研究が有る。

【0006】また、特開平4-175268号や特開平4-219371号公報に記載されているように、焼結体中のAl₂O₃含有量を低下させ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Nd、Hoの金属を添加し、場合によってはY₂O₃を焼結助剤として添加することにより熱伝導率40W/(m・K)以上を得る方法が公知である。

【0007】この様に、現在までのところ、焼結体中のAl含有量を低減させ、Y₂O₃を添加して焼結するこ

とにより、70W/(m・K)程度の熱伝導率が達成されている。

【0008】他方、窒化ケイ素質焼結体の強度や靱性を向上させるための手法として、本発明者の一部は、窒化ケイ素（主にβ型）の焼結および粒成長の研究を行い、特開平2-255573号で、高純度のβ型窒化ケイ素粉末の粒度分布を調整することにより高強度な焼結体が得られることを示した。また、特開平6-166571号では低純度の粉末を用いたときでも適度な粒度調整により比較的高強度の焼結体が得られることを示した。さらに、特開平7-2571号、特開平5-39060号、特開平6-239666号では、焼結助剤と焼成条件の最適化により焼結体の機械的特性が向上することを示した。

【0009】さらにまた、特開平7-101775号では、Yb₂O₃を主成分とすることによりさらに信頼性が向上することを示した。さらにまた、特開平7-101777号では、β型窒化ケイ素とβ型サイアロンの複合組織とすることにより、強度と靱性が両立することを示した。また、特開平6-16475号において焼結体中に鉄やカルシウムを含むと金属との接合性に優れるものとなることを示した。そして、このような研究により、窒化ケイ素質焼結体の強度や靱性が向上した。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の電気絶縁性高熱伝導セラミックスとして知られているSiCやAlNは、熱伝導率としては200W/(m・K)以上の特性が得られているが、強度や靱性が低いという問題点がある。例えば、AlNの強度は300MPa、破壊靱性は3MPa√m程度であり、SiCの強度は500MPa、破壊靱性は3MPa√m程度である。

【0011】一方、窒化ケイ素質焼結体の強度は600MPa、破壊靱性は5MPa√m以上と機械的特性に優れているが、熱伝導率は通常の場合20W/(m・K)程度、最高でも70W/(m・K)と低いという問題点があったことから、熱伝導率が高いうえに機械的特性にも優れているセラミックス材料の開発が望まれているという課題があった。

【0012】

【発明の目的】本発明は、このような従来の課題を解決するためになされたものであって、優れた強度と破壊靱性を持ち、機械的特性に優れていると共に、より一層優れた高熱伝導特性を持つことによって、例えば放熱特性の優れた半導体用絶縁基板の素材としても好適な窒化ケイ素質焼結体を得ることを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる窒化ケイ素質焼結体は、焼結体のAl量および焼結助剤に起因する金属元素の種類と量を厳選してなされたものであって、請求項1に記載しているように、85重量%以上9

9重量%以下のβ型窒化ケイ素粒と残部が酸化物または酸窒化物の粒界相とから構成され、粒界相中にMg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素を0.5重量%以上10重量%以下含有すると共に、粒界相中のAl原子含有量が1重量%以下であり、気孔率が5%以下でかつ焼結体の微構造についてβ型窒化ケイ素粒のうち短軸径5μm以上を持つものの割合が10体積%以上60体積%以下であるようにしたことを特徴とするものである。

【0014】そして、本発明に係わる窒化ケイ素質焼結体は、優れた機械的特性と高い熱伝導率を合わせ持つものであって、とくに好ましい実施態様においては、請求項2に記載しているように、熱伝導率が80W/(m・K)以上であり、JIS-R1607で制定されるSEPB法で測定した破壊靱性が7MPa√m以上、JIS-R1601で制定される4点曲げ法で測定した曲げ強度が6.00MPa以上であるものとなっている。

【0015】同じく、本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の実施態様においては、請求項3に記載しているように、焼結体の切断面の観察において、短軸径が5μm以上を持つものの粒子の面積の合計が観察面積の10面積%以上60面積%以下であるものとしてことができ、請求項4に記載しているように、線インターセプト法で測定したβ型窒化ケイ素粒の数平均粒径が0.8μm以上10μm以下であるものとしてすることができる。

【0016】さらにまた、本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の実施態様においては、請求項5に記載しているように、粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるものとして、請求項6に記載しているように、粒界相中に、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素を0.5重量%以上4.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるものとして、請求項7に記載しているように、粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるものとして、請求項8に記載しているように、粒界相中に、Mgを0.5重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるものとしてすることができる。

【0017】また、本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法は、請求項9に記載しているように、Al含有量が0.1重量%以下の窒化ケイ素粉末に、Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr,

Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物焼結助剤を1重量%以上15重量%以下添加して成形した後、1気圧以上500気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上2300℃以下の温度で、気孔率が5%以下でかつ請求項1, 3, 4のいずれかに記載の組織が発現するまで焼成するようにしたことを特徴とするものである。

【0018】そして、本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法の実施態様においては、請求項10に記載しているように、焼結助剤として、Y₂O₃を0.6重量%以上2.5重量%以下、Nd₂O₃を0.6重量%以上2.3重量%以下添加するようにしたり、請求項11に記載しているように、焼結助剤として、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素の酸化物を金属元素換算で0.5重量%以上4.0重量%以下、および、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加するようにしたり、請求項12に記載しているように、焼結助剤として、Y₂O₃を0.6重量%以上2.5重量%以下、Nd₂O₃を0.6重量%以上2.3重量%以下、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加するようにしたり、請求項13に記載しているように、焼結助剤として、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加するようにすることができる。

【0019】さらにまた、本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法の実施態様においては、請求項14に記載しているように、1気圧以上100気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上1900℃以下の温度で、気孔率が5%以下となるまで予備焼成した後、炭素が存在する雰囲気下で100気圧以上の窒素ガス圧下で1900℃以上の温度で請求項1, 3, 4のいずれかに記載の組織が発現するまで熱処理するようになることができ、請求項15に記載しているように、α-Si, N₂含有率が90重量%以上である窒化ケイ素原料粉末を用いるようにしたり、請求項16に記載しているように、β-Si, N₂含有率が80重量%以上である窒化ケイ素原料粉末を用いるようにしたりすることができる。

【0020】さらにまた、本発明に係わる窒化ケイ素質焼結体製絶縁基板は、請求項17に記載しているように、請求項1ないし8のいずれかに記載の窒化ケイ素質焼結体を素材としていることを特徴としており、この窒化ケイ素質焼結体製絶縁基板の実施態様においては、請求項18に記載しているように、絶縁基板が絶縁放熱基板であるものとしてすることができる。

【0021】

【発明の作用】本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体は、請求項1に記載しているように、85重量%以上99重量%以下のβ型窒化ケイ素粒と残部が酸化物または酸窒化物の粒界相とから構成される。ここで、窒

化ケイ素粒の構成相が β 型であるものとしているのは、 α 型窒化ケイ素は熱伝導率が低いためである。そして、 β 型窒化ケイ素粒が85重量%未満では粒界相の量が多くなり、熱伝導率が低下するので好ましくなく、また、99重量%を超えると気孔率が高くなるため熱伝導率が低下するので好ましくないことによる。

【0022】そして、同じく請求項1に記載しているように、粒界相中にはMg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素を含むものとしている。

【0023】これらの元素は、酸化物の形で添加したときに窒化ケイ素の焼結を促進する作用・効果があり、かつ、粒界相中に残存したときに熱伝導率を低下させない作用・効果がある。これらの量は、0.5重量%以上10重量%以下とすることにより、緻密化および粒成長が達成されて熱伝導率が向上するが、0.5重量%未満では緻密化が困難であり、熱伝導率が低下するので好ましくなく、10重量%超過では粒界相の量が多くなるため、熱伝導率が低下するので好ましくない。

【0024】そしてまた、同じく請求項1に記載しているように、粒界相中のAl原子含有量が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下としており、このAl原子含有量は少なければ少ない程よい。従って、添加する焼結助剤としてAl₂O₃やAlN等のAlを含むものは極力避けた方がよい。そして、焼結助剤中のAl原子含有量が1重量%を超えると粒界相中のAlの一部が窒化ケイ素粒内に固溶してサイアロンとなるため、フォノンが散乱されて熱伝導率が低下するので好ましくなく、0.1重量%以下ではほとんど悪影響を及ぼさない。

【0025】さらにまた、同じく請求項1に記載しているように、焼結体中の気孔率は5%以下であるものとするのがよく、気孔率が5%を超えると機械的特性が低下し、熱伝導率も低下するので好ましくない。そして、焼結体の微構造としては、 β 型窒化ケイ素の粒子の大きさが重要であり、 β 型窒化ケイ素粒のうち短軸径5 μ m以上を持つものの割合が10体積%以上60体積%以下であるものとするのがよい。ここで、 β 型窒化ケイ素粒のうち短軸径5 μ m以上を持つものの割合が10体積%未満では粒子が細かいため熱伝導率が低下するので好ましくなく、60体積%を超えると強度が低下するので好ましくない。

【0026】このような構成をもつ本発明に係わる窒化ケイ素質焼結体は、請求項2に記載しているように、その熱伝導率が80W/(m·K)以上であるものとするのがとくに好ましい。この場合、熱伝導率が80W/(m·K)未満では、放熱基板として用いるのに不十分である傾向となる。また、同じく請求項2に記載しているように、機械的特性は、JIS-R1607で制定されるSEPB法で測定した破壊靱性が7MPa \sqrt{m} 以上、

JIS-R1601で制定される4点曲げ法で測定した曲げ強度が600MPa以上であるものとするのがとくに好ましく、これらの値よりも低い場合には機械的特性が不十分である傾向となる。

【0027】さらに、請求項3に記載しているように、焼結体の切断面を観察したとき、短軸径が5 μ m以上を持つものの粒子の面積の合計が観察面積の10面積%以上60面積%以下であるものとするのがとくに望ましく、このようにすると、機械的特性と熱伝導率がより一層向上するものとなる。

【0028】さらにまた、請求項4に記載しているように、線インターセプト法で測定した β 型窒化ケイ素粒の数平均粒径が0.8 μ m以上10 μ m以下であるものとなるように組織制御するとよい。

【0029】ここで、線インターセプト法、 β 型窒化ケイ素粒の短軸径、面積等は、下記により測定する。

【0030】まず、焼結体を4×4×3mm程度に切断した後、一面をダイヤモンドペーストで研磨およびラッピングすることにより鏡面に仕上げ、この面をCF₄ガス中でプラズマエッチングして、窒化ケイ素粒子が見えるようにする。

【0031】次に、SEM（走査型電子顕微鏡）により研磨面上の窒化ケイ素粒子の形態を写真に撮る。そして、得られたSEM写真上でランダムに直線を引き、直線が横切る全ての窒化ケイ素粒子の粒径を求める。この平均を線インターセプト法で求めた窒化ケイ素粒子の数平均とする。さらに、このSEM写真を画像処理装置を用いて全ての窒化ケイ素粒子の短軸径と面積を画像処理により測定する。その後、測定されたデータを基に短軸径が5 μ m以上を持つものの粒子の面積が合計で観測視野に占める割合を面積%とする。

【0032】本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体において、 β 型窒化ケイ素粒の大きさを制御することにより熱伝導率が高くなる理由は以下の通りと考えられる。

【0033】すなわち、熱の伝達機構であるフォノンは、窒化ケイ素粒内では良く伝わり、粒界相では散乱される。従って、1個の粒子が大きくなると散乱の程度が減って熱伝導率が向上する。しかし、1個の粒子が大きくなりすぎると機械的特性が低下する。

【0034】本発明で、粒子の大きさやその割合を規定した理由は次に示す通りである。 β 型窒化ケイ素粒のうち短軸径5 μ m以上を持つものの割合が10体積%以上60体積%以下であるものとしているのは、短軸径5 μ m以上を持つものの割合が10体積%未満では粒子が細かいため熱伝導率が低下し、60体積%を超えると強度が低下するためである。

【0035】この場合における体積割合の求め方は、特に規定はしないが、一つの方法として、焼結体をフッ化水素酸で処理し、窒化ケイ素粒子をバラバラにして取り

出してSEM観察する方法がある。今回は、面積%の値を体積%として見積もった。そして、請求項3に記載しているように、焼結体の切断面を観察したとき、短軸径が5 μ m以上を持つものの粒子の面積の合計が観察面積の10面積%以上60面積%以下であるのがより好ましいとしているのは、上記体積%における理由と同様に、10面積%未満では粒子が細かいため熱伝導率が低下する傾向となり、60面積%を超えると強度が低下する傾向となるためである。

【0036】さらにまた、請求項4に記載しているように、焼結体の切断面における線インターセプト法で測定した β 型窒化ケイ素粒の数平均粒径が0.8 μ m以上10 μ m以下であるのがより好ましいとしているのは、0.8 μ m未満では粒子が細かいため熱伝導率が低下する傾向となり、10 μ mを超えると粒子が粗くなるため強度が低下する傾向となるためである。

【0037】上述のように、焼結体中に残存する助剤成分も機械的特性および熱伝導率に重要な影響を及ぼすことが明らかとなり、本発明の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体では、粒界相中にMg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる金属元素を含む。この中でも特に、

1. 粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下である組成（請求項5）

2. 粒界相中に、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素を0.5重量%以上4.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下である組成（請求項6）

3. 粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下である組成（請求項7）

4. 粒界相中に、Mgを0.5重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下である組成（請求項8）のものが、特に、熱伝導率が高くなることが明らかとなった。

【0038】その理由は、

1. 粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下である組成とするのが好ましいのは、YやNdが0.5重量%未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、

2. 0重量%を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。また、Al含有量が0.1重量%を超えると熱伝導率が低下する傾向となる

ことによる。

【0039】2. 粒界相中に、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素を0.5重量%以上4.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下である組成とするのが好ましいのは、熱伝導率に加えて機械的特性にも優れたものにできることによる。また、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素が0.5重量%未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、4.0重量%を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。さらに、Mgが0.1重量%未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、4.0重量%を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。また、Al含有量が0.1重量%を超えると熱伝導率が低下する傾向となることによる。

【0040】3. 上記の中でも、粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下の組成とすれば、特に熱伝導率が優れたものとなる。そして、YやNdが0.5重量%未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、2.0重量%を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。さらに、Mgが0.1重量%未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、4.0重量%を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。また、Al含有量が0.1重量%を超えると熱伝導率が低下する傾向となることによる。

【0041】4. 粒界相中に、Mgを0.5重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下である組成とするのが好ましいのは、上記のものよりも低温で焼成できる特徴が有り、0.5重量%未満では緻密化が困難であるため熱伝導率が低下する傾向となり、4.0重量%を超えると粒界相が多くなるために熱伝導率が低下する傾向となることによる。また、Al含有量が0.1重量%を超えると熱伝導率が低下する傾向となることによる。

【0042】また、本発明における高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法は、特に限定されないが、以下の方法が有る。

【0043】すなわち、請求項9に記載しているように、Al含有量が0.1重量%以下の窒化ケイ素粉末に、Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物焼結助剤を1重量%以上15重量%以下の範囲内で添加して成形した後、1気圧以上500気圧以下の窒素ガス圧下で、1

700℃以上2300℃以下の温度で、気孔率が5%以下でかつ請求項1、3、4（さらには5ないし8）のいずれかに記載の組織が発現するまで焼成する製造方法である。

【0044】この場合、原料粉末は、 α 型窒化ケイ素、アモルファス、 β 型窒化ケイ素のいずれでも良く、また、これらの混合物であってもよい。しかし、特に、高熱伝導率を要求する場合は、請求項15に記載しているように、 α -Si、N、含有率が90重量%以上である窒化ケイ素原料粉末を用いるのがよい。この理由は、 α 型を出発とすると、出発原料は全て液相に溶解した後に β 相となるため、出発原料中の窒化ケイ素粒子内の不純物が粒界相中に除去されるためである。そして、 α -Si、N、含有率が90重量%以上であるとその効果が大きい。また、高熱伝導率に加えて特に靱性にも優れたものとする場合は、請求項16に記載しているように、 β -Si、N、含有率が80重量%以上である窒化ケイ素原料粉末を用いるのがよい。この理由は、 β 型を出発とすると、出発原料中の粗大粒子が選択的に粒成長するため、柱状粒子が発達しやすいことによるものである。そして、 β -Si、N、含有率が80重量%以上であるとその効果が大きい。さらに、原料粉末の純度は高ければ高いほど良く、特に、Al含有量は0.1重量%以下であるものがよい。ここで、Al含有量が0.1重量%を超えると、窒化ケイ素粒内のAl含有量が多くなるため、粒内でフォノンが散乱されて熱伝導率が低下する傾向となる。

【0045】焼結助剤としては、同じく請求項9に記載しているように、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物焼結助剤を1重量%以上15重量%以下の範囲内で添加する。これらの酸化物焼結助剤は、従来の窒化ケイ素の焼結助剤として用いられているものの中から、焼結性に優れかつ熱伝導率を低減させないものを本発明の研究により選定したものである。そして、この焼結助剤の添加量が1重量%未満では焼結助剤としての作用が不十分であって良好な焼結性が得られない傾向となり、15重量%超過では粒界相の量が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となる。これらの焼結助剤の中で特に優れた熱伝導率が得られるものとして、

1. Y_2O_3 を0.6重量%以上2.5重量%以下、 Nd_2O_3 を0.6重量%以上2.3重量%以下添加（請求項10）

2. Y、La、Ce、Nd、Sm、Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素の酸化物を金属元素換算で0.5重量%以上4.0重量%以下、および、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加（請求項11）

3. Y_2O_3 を0.6重量%以上2.5重量%以下、N

d_2O_3 を0.6重量%以上2.3重量%以下、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加（請求項12）

4. MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加（請求項13）の組成が有ることが認められた。

【0046】その理由は、

1. Y_2O_3 を0.6重量%以上2.5重量%以下、 Nd_2O_3 を0.6重量%以上2.3重量%以下添加した組成では、酸化物が規定量未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、規定量を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。

【0047】2. Y、La、Ce、Nd、Sm、Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素の酸化物を金属元素換算で0.5重量%以上4.0重量%以下、および、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加した組成では、熱伝導率に加えて機械的特性にも優れるものにできるが、酸化物が規定量未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、規定量を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。

【0048】3. 上記の中でも、 Y_2O_3 を0.6重量%以上2.5重量%以下、 Nd_2O_3 を0.6重量%以上2.3重量%以下、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加した組成では、特に、熱伝導率に優れたものとしてできるが、酸化物が規定量未満では緻密化が困難なため熱伝導率が低下する傾向となり、規定量を超えると粒界相が多くなるため熱伝導率が低下する傾向となることによる。

【0049】4. MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加した組成では、上記のものよりも低温で焼成できる特徴が有るが、0.2重量%未満では緻密化が困難であるため熱伝導率が低下する傾向となり、6.6重量%超過では粒界相が多くなるために熱伝導率が低下する傾向となることによる。

【0050】次に、このようにして調整された窒化ケイ素粉末と酸化物焼結助剤との混合物を成形する。成形の手法は特に限定されないが、通常のセラミックスの成形方法である、金型成形、ラバープレス成形、鋳込み成形、テープ成形（ドクターブレード法）、射出成形、押出し成形等が用いられる。

【0051】焼結は、窒素ガス圧下のガス圧焼結法またはホットプレスにより行われることとするのが良く、同じく請求項9に記載してあるように、成形体を、1気圧以上500気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上2300℃以下の温度で、気孔率が5%以下でかつ請求項1、3、4（さらには5ないし8）のいずれかに記載の組織が発現するまで焼成する。ここで、窒素ガス圧力が1気圧未満では、窒化ケイ素が熱分解を起こし、緻密化が困難となるため熱伝導率が低下する。また、500

気圧を超えると、焼結体の気孔の中に高圧のガスが閉じ込められるために緻密化が困難となり熱伝導率が低下する。焼成温度は、1700℃未満では緻密化が困難であり、また、粒成長が進まないため熱伝導率が低下する。しかし、2300℃超過では粒成長は進み熱伝導率は向上するものの粗大粒子が大きくなりすぎて強度が低下する。そして、最適な焼成温度および焼成時間は、焼結助剤の種類および量により異なるが、気孔率が5%以下でかつ請求項1, 3, 4 (さらには5ないし8) のいずれかに記載の組織が得られるまで焼成する。ここで、気孔率が5%を超えると熱伝導率が低下することとなり、請求項1, 3, 4 (さらには5ないし8) に記載の組織が得られないと熱伝導率が低下することとなる。

【0052】さらに、熱伝導率の向上に加えてより一層の優れた機械的特性および熱伝導率を得るには、請求項14に記載しているように、1気圧以上100気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上1900℃以下の温度で、気孔率が5%以下となるまで予備焼成した後、炭素が存在する雰囲気下で100気圧以上の窒素ガス圧下で1900℃以上の温度で請求項1, 3, 4 (さらには5ないし8) のいずれかに記載の組織が発現するまで熱処理するのが良い。これは、予備焼成で粒成長をあまりさせないで密度を上げておいて、粒成長のための熱処理を炭素が存在する雰囲気下で100気圧以上の窒素ガス圧下で行うことにより、粒成長時に焼結体中の酸素不純物を低減する作用・効果が有り、熱伝導率が向上する。しかし、予備焼成が1700℃未満では緻密化が困難であり、熱伝導率が低下する傾向となり、1900℃超過では粒成長が進むため酸素不純物低減の作用・効果が少ない傾向となる。また、100気圧未満では、炭素と窒化ケイ素が反応して炭化ケイ素が生成するため熱伝導率が低下する傾向となる。

【0053】さらにまた、請求項17に記載しているように、本発明の高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体は、通常の絶縁基板に用いると、強度、韌性に優れたものとなり、請求項18に記載しているように、窒化ケイ素質焼結体製絶縁放熱基板に用いると、強度、韌性、熱伝導率が優れるため、最適な絶縁放熱基板が得られることとなる。

【0054】

【実施例】

実施例1～29

平均粒径0.5μm、Al含有量0.005重量%、α-Si₃N₄含有量95重量%の窒化ケイ素粉末(粉末A)、または、平均粒径0.8μm、Al含有量0.004重量%、β-Si₃N₄含有量92重量%の窒化ケイ素粉末(粉末C)に、表1、表3、表5に示す組成の酸化物焼結助剤を添加し、エタノールを添加した湿式ボールミルにより94時間混合粉碎した。次いで、空气中でスプレードライヤーを用いて乾燥した後、20MPa

の圧力で金型成形したあと、200MPaの圧力でラバープレスを施すことにより、直径13mm、高さ4mmの円盤状成形体および6×6×50mmの直方体成形体を得た。次に、各成形体を黒鉛のガス圧炉を用いて、同じく表1、表3、表5に示す窒素ガス圧力、焼成温度、焼成時間の条件で焼成した。

【0055】このようにして得られた各焼結体の気孔率は表2、表4、表6に示すようにいずれも5%以下であった。また、X線回折によれば、焼結体からはβ-Si₃N₄、N₂のみのピークが測定され、α-Si₃N₄は存在しないことが確認された。

【0056】続いて、直方体の焼結体を800メッシュのダイヤモンドホイールで平面研削し、3×4×40mmの形状に加工し、JIS-R1601に準じた室温4点曲げにより曲げ強度を求めると共に、JIS-R1607に準じたSEPB法(試験片の3×40mmの面にビッカース圧痕を加え、これから予亀裂を生じさせ、この予亀裂から破壊する手法)により破壊靱性値を求めた。これらの結果は表2、表4、表6に示すように、全ての焼結体において破壊靱性が7MPa√m以上、曲げ強度が600MPa以上であった。

【0057】次に、各焼結体を4×4×3mmに切断加工し、4×4mmの面をダイヤモンドペーストで研磨加工して鏡面に仕上げた。そして、研磨面を7.8%の酸素を含むCF₄ガス雰囲気中において、40Wの出力で2分間プラズマエッチング処理を施したあと、SEMにより研磨面上の0.25mm²の面積の窒化ケイ素粒子の形態を写真に撮った。そして、このSEM写真を画像処理装置を用いて、全ての窒化ケイ素粒子の短軸径と面積を画像処理により図1に示す要領で測定した。そして、ここで得られたSEM写真に図2に示す要領でランダムに直線Aを引き、直線が横切る全ての窒化ケイ素粒子Bの粒径Cを求めた。そして、この平均を、線インターセプト法で求めた窒化ケイ素粒子の数平均とした。そしてさらに、測定されたデータを基に短軸径が5μm以上を持つものの粒子の面積の合計が観測視野に占める割合を面積率(%)とした。

【0058】表2、表4、表6に示すように、短軸径が5μm以上を持つものの粒子の面積の合計がいずれの焼結体においても観察面積の10面積%以上60面積%以下であり、線インターセプト法で測定したβ型窒化ケイ素粒の数平均粒径はいずれの焼結体においても0.8μm以上10μm以下であった。

【0059】次に、円盤状焼結体を直径10mm、高さ1mmの円盤状に研削加工し、レーザフラッシュ法(JIS-R1611に準拠)により熱拡散率と比熱を測定した。このうち、熱拡散率の測定では、試料の表面に黒鉛皮膜を形成した後、300Kの温度に保って真空中でレーザパルス照射して、反対面の温度変化を赤外線温度検出器で測定し、対数法により熱拡散率を求めた。ま

た、比熱の測定では、試料に黒鉛製薄板（直径11mm、厚さ0.25mm）を張り付け、300Kの温度に保って大気中でレーザパルス照射し、反対面の温度変化をPt:Pt-Rh13重量%の熱電対を用いて測定し、ニッケルを標準試料として求めた。測定はそれぞれ*

$$\kappa = \alpha c \rho$$

により計算した。実施例1～29の試料の熱伝導率は、同じく表2、表4、表6に示すように全て80W/(m・K)以上であった。

【0060】このように、本発明により窒化ケイ素質焼結体中のAl含有量および焼結助剤の組成と量を制御し、さらに、焼結体中の β 型窒化ケイ素粒子の大きさを制御することにより、強度、靱性等の機械的特性と優れ※

*の焼成条件に対して3点の試料について各3回の測定を行い、平均値を用いた。熱拡散率(α)、比熱(c)、およびアルキメデス法で求めた密度(ρ)のデータを用いて熱伝導率(κ)を

(1)

※た熱伝導率を併せ持つ焼結体が得られた。

【0061】また、この材料で、50×50×0.6mmの薄板を作製したところ、放熱基板として良好な製品であった。

【0062】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si ₃ N ₄ 粉末の種類	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A
Si ₃ N ₄	98.8	98.0	95.2	90.0	98.5	97.0	97.0	97.0	93.0	98.6
MgO					0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1
CaO										
SrO										
BaO										
Y ₂ O ₃	0.6	0.8	2.5	5.0	0.8				3.0	0.8
La ₂ O ₃					0.5					0.5
CeO ₂						1.0			3.0	
Pr ₂ O ₃										
Nd ₂ O ₃	0.6	1.2	2.3	5.0		1.0				
Sm ₂ O ₃							1.0			
Gd ₂ O ₃										
Dy ₂ O ₃										
Ho ₂ O ₃										
Er ₂ O ₃										
Yb ₂ O ₃							1.0	2.0		
Al ₂ O ₃										
焼成温度 (°C)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
焼成ガス圧力 (気圧)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
焼成時間 (時間)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0063】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mg					0.12	0.60	0.60	0.60	0.60	0.06
Ca										
Si										
Ba										
Y	0.47	0.63	1.97	3.94	0.63				2.36	0.63
La					0.43					0.43
Ce						0.81			2.44	
Pr										
Nd	0.51	1.03	1.97	4.28		0.86				
Sm							0.86			
Gd										
Dy										
Ho										
Er										
Yb							0.88	1.76		
金属元素合計 (重量%)	0.98	1.66	3.94	8.22	1.18	2.27	2.34	2.36	5.40	1.12
焼結体中のAl (ppm)	50	30	80	40	70	40	50	60	50	30
気孔率 (%)	2.8	1.6	1.2	1.2	1.6	1.6	1.3	2.2	1.4	1.2
強度 (MPa)	850	900	1020	880	930	930	870	810	880	720
破壊靱性 (MPa√m)	9.5	9.3	10.3	7.1	8.6	8.2	7.1	7.6	7.2	7.8
インタージェット係 (μm)	1.8	2.0	2.2	1.2	2.5	2.1	3.5	4.8	1.2	1.4
5μm以上の粒後の面積率 (%)	36	43	42	18	44	58	44	48	12	14
5μm以上の粒後の体積率 (%)	36	43	42	18	44	58	44	48	12	14
熱伝導率 (W/(m・K))	115	97	105	83	120	115	135	160	86	88

熱伝導率
160 W/m・K

[0064]

[表3]

実施例		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Si, N ₂ 粉末の種類		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
混合粉末組成 (重量%)	Si, N ₂	97.8	96.8	95.0	91.4	94.8	93.3	90.0	92.8	96.9	96.0
	MgO	0.2	1.2	3.0	6.6	1.2	1.2	8.0	1.2		
	CaO									1.0	
	SrO										1.0
	BaO										
	Y ₂ O ₃	0.8	0.8	0.8	0.8	1.6	2.5	0.8	3.0		
	La ₂ O ₃									1.0	
	CeO ₂										1.0
	Pr ₂ O ₃										
	Nd ₂ O ₃	1.2	1.2	1.2	1.2	2.4	3.0	1.2	3.0		
	Sm ₂ O ₃									1.0	
	Gd ₂ O ₃										1.0
	Dy ₂ O ₃										
	Ho ₂ O ₃									1.0	
	Er ₂ O ₃										1.0
	Yb ₂ O ₃										
	Al ₂ O ₃										
焼成温度 (°C)		2000	2000	2000	2000	1900	1800	2100	2100	2100	2000
焼成ガス圧力 (気圧)		300	100	100	100	10	10	300	300	300	100
焼成時間 (時間)		4	2	4	4	4	8	2	2	2	4

【0065】

【表4】

実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Mg	0.120	0.721	1.813	980.72	0.724	820.72				
Ca								0.71		
Si										0.85
Ba										
Y	0.630	0.630	0.630	0.631	261.97	0.632	36			
La										
Ce								0.85		
Pr									0.81	
Nd	1.031	0.31	0.31	0.32	0.52	1.032	57			
Sm										
Gd								0.86		
Dy									0.87	
Ho										
Er										0.87
Yb										
金属元素合計 (重量%)	1.782	3.83	4.75	6.44	0.35	2.66	4.85	6.53	2.93	4.0
純結晶中のAl (ppm)	50	30	60	40	50	40	50	60	40	30
気孔率 (%)	2.2	1.8	1.6	1.8	0.8	0.9	1.1	1.2	1.4	1.5
強度 (MPa)	880	920	1040	1050	830	820	1100	1020	840	850
破壊靱性 (MPa√m)	7.1	9.5	9.2	8.5	9.4	9.4	7.2	7.1	7.6	7.8
インターセプト径 (μm)	1.0	1.9	2.8	3.1	2.4	1.8	1.1	1.3	1.2	1.3
5 μm以上の粒径の面積率 (%)	11	26	32	22	44	18	15	15	14	12
5 μm以上の粒径の体積率 (%)	11	26	32	22	44	18	15	15	14	12
熱伝導率 (W/(m・K))	85	130	145	136	124	105	88	84	85	86

純結晶組成
(重量%)

【0066】

【表5】

実施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Si, N ₄ 粉末の種類	A	C	C	A	A	A	C	C	A
混合粉末組成 (重量%)	Si ₃ N ₄	97.0	96.8	96.8	96.8	95.6	94.4	95.3	93.4
	MgO		1.2	1.2	1.2	1.2	2.4	1.2	6.6
	CaO								
	SrO								
	BaO	1.0							
	Y ₂ O ₃		0.8	0.8	0.8	1.2	1.2	1.5	
	La ₂ O ₃						1.5		
	CeO ₂						0.5		
	Pr ₂ O ₃	1.0							
	Nd ₂ O ₃		1.2	1.2	1.2	2.0	2.0	1.5	
	Sm ₂ O ₃							0.5	
	Gd ₂ O ₃								
	Dy ₂ O ₃	1.0							
	Ho ₂ O ₃								
	Er ₂ O ₃								
	Yb ₂ O ₃							1.5	
	Al ₂ O ₃								
焼成温度 (°C)	2000	2300	2100	1900	1800	1700	2200	2000	1750
焼成ガス圧力 (気圧)	300	500	300	100	10	1	300	100	1
焼成時間 (時間)	4	1	2	4	8	8	2	2	4

【0067】

* * 【表6】

実施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29
焼結体組成 (重量%)	Mg		0.72	0.72	0.72	1.45	0.72	0.72	3.98
	Ca								
	Sr								
	Ba	0.90							
	Y		0.63	0.63	0.63	0.95	1.18		
	La						1.28		
	Ce						0.41		
	Pr	0.85							
	Nd		1.03	1.03	1.03	1.71	1.71	1.28	
	Sm							0.43	
	Gd								
	Dy	0.87							
	Ho								
	Er								
	Yb							1.32	
金属元素合計 (重量%)	2.62	2.38	2.38	2.38	3.38	4.11	3.59	3.75	3.98
焼結体中のAl (ppm)	50	30	60	40	50	40	50	60	30
気孔率 (%)	2.2	1.8	1.6	1.8	0.8	0.9	1.1	1.2	0.8
強度 (MPa)	880	710	730	1050	830	820	1100	1020	850
破壊靱性 (MPa√m)	7.11	11.0	10.9	8.5	7.4	7.1	10.1	10.5	8.5
インターセプト径 (μm)	1.0	8.5	5.5	2.4	1.2	1.1	2.8	3.2	1.7
5 μm以上の粒径の面積率 (%)	11	60	55	22	14	15	28	29	20
5 μm以上の粒径の体積率 (%)	11	60	55	22	14	15	28	29	20
熱伝導率 (W/(m・K))	85	110	108	136	95	82	100	105	116

【0068】比較例1~10

平均粒径0.5 μm, Al含有量0.005重量%, α-Si₃N₄含有量95重量%の窒化ケイ素粉末(粉末A)、または、平均粒径1.5 μm, Al含有量0.15重量%, α-Si₃N₄含有量70重量%の窒化ケイ素粉末(粉末B)を用いて、表7に示す組成の酸化物焼結補助剤を添加し、上記実施例と同様にして粉碎、乾燥、

成形を行ったのと同じく表7に示す条件で焼成した。

【0069】次いで、上記実施例と同様にして各焼結体の気孔率、曲げ強度、靱性、組織、熱伝導率を測定した。この結果、表8に示すように、比較例の焼結体では、強度、靱性、熱伝導率のいずれにも優れた特性を持つ焼結体は得られなかった。

【0070】

【表7】

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si ₃ N ₄ 粉末の種類		A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
混合粉末組成 (重量%)	Si ₃ N ₄	98.2	98.8	99.7	80.0	96.8	96.8	96.8	96.8	99.9	94.0
	MgO			0.1	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	0.1	2.0
	CaO										
	SrO										
	BaO										
	Y ₂ O ₃	0.6	0.6	0.1	10.0	0.8	0.8	0.8	0.8		
	La ₂ O ₃										
	CeO ₂										
	Pr ₂ O ₃										
	Nd ₂ O ₃		0.6	0.1	8.0	1.2	1.2	1.2	1.2		
	Sm ₂ O ₃										
	Gd ₂ O ₃										
	Dy ₂ O ₃										
	Ho ₂ O ₃										
	Er ₂ O ₃										
	Yb ₂ O ₃										
	Al ₂ O ₃	1.2									4.0
焼成温度 (°C)		2000	2000	2000	2000	1650	2400	2000	2000	2000	2000
焼成ガス圧力 (気圧)		300	300	300	300	1	500	0.5	1000	300	300
焼成時間 (時間)		4	4	4	4	8	2	2	4	2	4

【0071】

【表8】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mg			0.06	1.21	0.72	0.72	0.72	0.72	0.06	1.21
Ca										
Si										
Ba										
Y	0.47	0.47	0.08	7.88	0.63	0.63	0.63	0.63		
La										
Ce										
Pr										
Nd		0.51	0.09	6.85	1.03	1.03	1.03	1.03		
Sm										
Gd										
Dy										
Ho										
Er										
Yb										
Al	2.27	0.15	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
金属元素合計 (重量%)	2.7	1.1	0.2	15.9	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
気孔率 (%)	0.8	1.2	5.5	1.8	11.3	3.3	26.0	6.3	8.2	1.2
強度 (MPa)	1020	920	550	580	350	350	260	520	550	1030
破壊防止 (MPa/√m)	9.5	9.3	5.2	6.3	3.6	7.5	1.8	6.4	6.3	10.6
インターセプト径 (μm)	2.2	1.8	0.8	1.8	0.7	10.5	0.6	2.2	0.6	2.6
5μm以上の粒径の体積率 (%)	35	25	5	16	3	75	1	24	2	22
5μm以上の粒径の体積率 (%)	35	25	5	16	3	75	1	24	2	22
熱伝導率 (W/(m·K))	40	55	32	58	24	95	11	88	38	37

破壊率
1.8 MPa√m

【0072】実施例31～35

平均粒径0.5μm、Al含有量0.005重量%、α-Si₃N₄含有量95重量%の窒化ケイ素粉末（粉末A）に、表9の実施例の欄に示す組成の酸化物焼結助剤を添加し、エタノールを添加した湿式ボールミルにより94時間混合粉碎した。次いで、空气中でスプレードライヤーを用いて乾燥した後、20MPaの圧力で金型成形したあと、200MPaの圧力でラバープレスを施すことにより、直径13mm、高さ40mmの円盤状成形体および6×6×50mmの直方体成形体を得た。次に、各成形体を窒化ホウ素製のるつぽに入れて極力炭素が入らない雰囲気、黒鉛抵抗加熱式の高圧炉を用いて、表9の実施例の欄に示す焼成ガス圧力、温度および時間の条件で予備焼成したところ、同じく表9の実施例の欄に示すように予備焼成体の気孔率がいずれも5%以

下となっていた。

【0073】次いで、各予備焼成体を黒鉛製のるつぽに入れ、炭素雰囲気、黒鉛抵抗加熱式の高圧炉を用いて、同じく表9の実施例の欄に示すガス圧力、温度および時間の条件で熱処理した。そして、得られた焼結体の物性を前記実施例と同様の方法で測定したところ、表10の実施例の欄に示す結果であった。

【0074】表10の実施例の欄に示すように、本発明により窒化ケイ素質焼結体中のAl含有量および焼結助剤の組成と量を制御し、さらに、焼結体中のβ型窒化ケイ素粒子の大きさを制御することにより、強度、靱性等の機械的特性と優れた熱伝導率を併せ持つ焼結体が得られた。

【0075】

【表9】

実施例	31	32	33	34	35	11	12	13	14
比較例									
Si ₃ N ₄ 粉末の種類	A	A	A	C	C	A	A	A	A
混合粉末組成 (重量%)									
Si ₃ N ₄	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8
MgO	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
CaO									
SrO									
BaO									
Y ₂ O ₃	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
La ₂ O ₃									
CeO ₂									
Pr ₂ O ₃									
Nd ₂ O ₃	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Sm ₂ O ₃									
Gd ₂ O ₃									
Dy ₂ O ₃									
Ho ₂ O ₃									
Er ₂ O ₃									
Yb ₂ O ₃									
Al ₂ O ₃									
焼成温度 (°C)	1850	1700	1900	1850	1850	1650	1800	1700	1700
焼成ガス圧力 (気圧)	10	1	100	10	10	1	10	1	1
焼成時間 (時間)	2	4	2	2	2	4	0.5	4	4
予備焼成体気孔率 (%)	2.5	4.8	3.3	2.5	2.5	12.0	8.0	4.8	4.8
熱処理温度 (°C)	2000	1900	2000	2100	2200	2000	2000	1800	2000
熱処理ガス圧力 (気圧)	300	100	300	500	2000	500	300	100	50
熱処理時間 (時間)	4	8	16	8	4	4	4	4	4

[0076]

* * [表10]

実施例	31	32	33	34	35	11	12	13	14
比較例									
焼結体組成 (重量%)									
Mg	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	1.45	0.72	0.72	0.72
Ca									
Sr									
Ba									
Y	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
La									
Ce									
Pr									
Nd	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
Sm									
Gd									
Dy									
Ho									
Er									
Yb									
金属元素合計 (重量%)	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38
焼結体中のAl (ppm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
気孔率 (%)	0.5	0.8	0.5	0.3	0.2	5.8	5.5	3.5	3.5
強度 (MPa)	1010	940	1020	880	730	450	550	870	950
破壊靱性 (MPa√m)	9.6	9.4	9.8	10.5	11.2	4.3	5.2	6.4	6.5
インターセプト径 (μm)	2.2	2.6	3.3	3.3	3.4	0.5	0.3	0.5	0.7
5μm以上の粒径の面積率 (%)	33	38	36	45	56	2	2	4	6
5μm以上の粒径の体積率 (%)	33	38	36	45	56	2	2	4	6
熱伝導率 (W/(m・K))	155	158	153	110	112	55	53	65	68

[0077] 比較例11~14

平均粒径0.5μm、Al含有量0.005重量%、α-Si₃N₄含有量95重量%の窒化ケイ素粉末(粉末A)に、表9の比較例の欄に示す組成の酸化ケイ素焼結助剤を添加し、上記実施例と同様にして粉碎、乾燥、成形を行ったのち、同じく表9の比較例の欄に示す条件で予備

焼成および熱処理を行った。

[0078] 次いで、上記実施例と同様にして焼結体の物性を測定したところ、表10の比較例の欄に示す結果であった。

[0079] 表10の比較例の欄に示す結果より明らかに、比較例では、強度、靱性、熱伝導率を併せ持

つ焼結体は得られなかった。

【0080】

【発明の効果】本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体は、請求項1に記載しているように、85重量%以上99重量%以下のβ型窒化ケイ素粒と残部が酸化物または酸窒化物の粒界相とから構成され、粒界相中にMg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素を0.5重量%以上10重量%以下含有すると共に、粒界相中のAl原子含有量が1重量%以下であり、気孔率が5%以下でかつβ型窒化ケイ素粒のうち短軸径5μm以上を持つものの割合が10体積%以上60体積%以下であるものとしたから、強度、靱性等の機械的特性に優れてると共に、熱伝導率が高いファインセラミックス高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体が提供されることになるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0081】そして、本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の実施態様においては、請求項2に記載しているように、熱伝導率が80W/(m・K)以上であり、JIS-R1607で制定されるSEPB法で測定した破壊靱性が7MPa√m以上、JIS-R1601で制定される4点曲げ法で測定した曲げ強度が600MPa以上であるものであるから、十分に優れた機械的強度と十分に良好なる熱伝導特性（放熱特性、冷却特性、熱伝達特性等）をもつ高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体が提供されることになるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0082】また、請求項3に記載しているように、焼結体の切断面の観察において、短軸径が5μm以上を持つものの粒子の面積の合計が観察面積の10面積%以上60面積%以下であるものとすることによって、機械的特性と熱伝導率が向上した高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体が提供されることになるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0083】さらに、請求項4に記載しているように、線インターセプト法で測定したβ型窒化ケイ素粒の数平均粒径が0.8μm以上10μm以下であるものとすることによって、機械的特性と熱伝導率が向上した高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体が提供されることになるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0084】さらに、請求項5に記載しているように、粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるものとし、請求項6に記載しているように、粒界相中に、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素を0.5重量%以上4.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるも

のとし、請求項7に記載しているように、粒界相中に、Yを0.5重量%以上2.0重量%以下、Ndを0.5重量%以上2.0重量%以下含み、Mgを0.1重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるものとし、請求項8に記載しているように、粒界相中に、Mgを0.5重量%以上4.0重量%以下含み、粒界相中のAl含有量が0.1重量%以下であるものとすることによって、熱伝導率がより一層向上した高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体が得られることになるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0085】また、本発明に係わる高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体の製造方法は、請求項9に記載しているように、Al含有量が0.1重量%以下の窒化ケイ素粉末に、Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物焼結助剤を1重量%以上15重量%以下添加して成形した後、1気圧以上500気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上2300℃以下の温度で、気孔率が5%以下でかつ請求項1, 3, 4のいずれかに記載の組織が発現するまで焼成するようにしたから、強度、靱性等の機械的特性に優れてると共に熱伝導率が高い高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体を製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0086】そして、請求項10に記載しているように、焼結助剤として、Y₂O₃を0.6重量%以上2.5重量%以下、Nd₂O₃を0.6重量%以上2.3重量%以下添加するようにしたり、請求項11に記載しているように、焼結助剤として、Y, La, Ce, Nd, Sm, Ybのうちから選ばれる1種または2種以上の金属元素の酸化物を金属元素換算で0.5重量%以上4.0重量%以下、および、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加するようにしたり、請求項12に記載しているように、焼結助剤として、Y₂O₃を0.6重量%以上2.5重量%以下、Nd₂O₃を0.6重量%以上2.3重量%以下、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加するようにしたり、請求項13に記載しているように、焼結助剤として、MgOを0.2重量%以上6.6重量%以下添加するようにしたりすることによって、熱伝導率が高い放熱特性、熱伝達特性等に優れた高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体を製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0087】また、請求項14に記載しているように、1気圧以上100気圧以下の窒素ガス圧下で、1700℃以上1900℃以下の温度で、気孔率が5%以下となるまで予備焼成した後、炭素が存在する雰囲気下で100気圧以上の窒素ガス圧下で1900℃以上の温度で請求項1, 3, 4のいずれかに記載の組織が発現するまで熱処理するようになることによって、熱伝導率の向上に

10

20

30

40

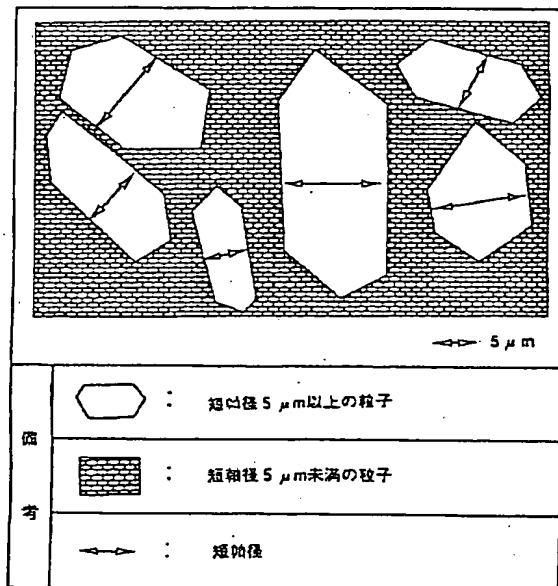
50

加えてより一層の優れた機械的特性および熱伝導率をそ
なえた高熱伝導率窒化ケイ素質焼結体を製造することが
可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0088】そして、請求項15に記載しているよう
に、 α -Si、N、含有率が90重量%以上である窒化
ケイ素原料粉末を用いることによって熱伝導率の高い放
熱特性、熱伝達特性に優れた高熱伝導率窒化ケイ素質焼
結体を製造することが可能であるという著しく優れた効
果がもたらされ、請求項16に記載しているように、 β -
Si、N、含有率が80重量%以上である窒化ケイ素
原料粉末を用いることによって熱伝導率が高く放熱特
性、熱伝達特性に優れていると共に靱性にも優れた高熱
伝導率窒化ケイ素質焼結体を製造することが可能である
という著しく優れた効果がもたらされる。

【0089】また、請求項17に記載しているように、
請求項1ないし8のいずれかに記載の窒化ケイ素質焼結
体を素材とした窒化ケイ素質焼結体製絶縁基板では、機
械的強度に優れていると共に熱伝達特性に優れた絶縁基*

【図1】



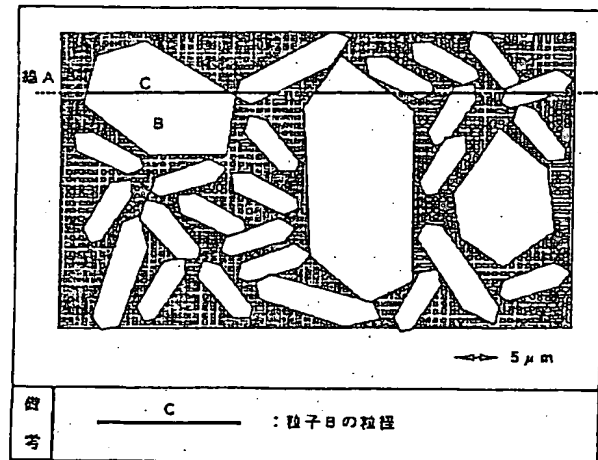
*板とすることが可能であるという著しく優れた効果がも
たらされ、請求項18に記載しているように、絶縁基板
が絶縁放熱基板であるものとすることによって、機械的
強度に優れていると共に放熱特性に優れた絶縁基板（例
えば、半導体用電気絶縁放熱基板）とすることが可能で
あるという著しく優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】短軸径 $5 \mu\text{m}$ 以上を持つ β 型窒化ケイ素粒子の
面積率(%)の求め方を示す説明図であって、短軸径 $5 \mu\text{m}$
以上の β 型窒化ケイ素粒子について各粒子の短軸径
と面積を画像処理により求め、全体の面積との割合を計
算する際の説明図である。

【図2】線インターセプト法による平均粒径の求め方を
示す説明図であって、窒化ケイ素のSEM写真にランダ
ムに線Aを引き、線Aが窒化ケイ素粒子を横切った長さ
を各粒子の粒径とし、線Aを数多く引いて粒子の粒径を
求め、その平均を平均粒径とする際の説明図である。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 安 藤 元 英
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内